



<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>5</sup> :</b> C11D 17/06, 1/14, 1/22 C11D 1/37, 3/34	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/15180</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 5. August 1993 (05.08.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/00182  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 27. Januar 1993 (27.01.93)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 03 031.5      4. Februar 1992 (04.02.92)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HEN- KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHNEPP, Kathrin [DE/ DE]; Carlo-Schmid-Straße 74, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-5600 Wuppertal (DE). PAWELCZYK, Hubert [DE/ DE]; Alt Eller 23, D-4000 Düsseldorf (DE). KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstraße 63, D-5657 Haan (DE). LARSON, Bernd [DE/DE]; Zum Eichhof 12, D-5140 Erkelenz 16 (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbe- erweg 7, D-4040 Neuss (DE). ARTIGA-GONZALEZ, Rene-Andres [DE/DE]; Am Nettesfeld 30, D-4000 Düsseldorf (DE). BÖCKER, Monika [DE/DE]; Im Rottfeld 14, D-5653 Leichlingen (DE). VOGT, Günther [DE/DE]; Brucknerstraße 13, D-4154 Tönisvorst 2 (DE). SMULDERS, Eduard [NL/DE]; Menzelweg 15, D-4010 Hilden (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.                  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelas-                  senen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun-                  gen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING SOLID WASHING AND CLEANING AGENTS WITH A HIGH POWDER DENSITY AND IMPROVED RATES OF DISSOLUTION		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FESTER WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT		
<b>(57) Abstract</b>  The purpose is to produce solid washing and cleaning agents with a high powder density or a component thereof by the ad- dition of solid and liquid detergent raw materials with simultaneous or subsequent shaping and, if desired, drying, in which the agents containing the usual components like anionic tensides, builder substances, alkalising agents and liquid niotensides and, if required, water or aqueous solutions exhibit an improved rate of dissolution at temperatures between 15 and 60 °C. This is achieved in that firstly all the solid components are mixed together and then the liquid components are added. To improve the dissolving properties, an additive is introduced into the process after the solid components have been mixed. The additive to im- prove the dissolving properties consists of fatty alkyl sulphate, olefine sulphate, alkyl-aromatic sulphonates or mixtures thereof. The additive which is solid <i>per se</i> may be either introduced as the last solid component or added to the other already mixed solid components, or it may be introduced into the process in the form of an aqueous mixture, preferably in a 25 to 60 wt % aqueous solution. The <i>per se</i> solid additive content of the agent is preferably 0.5 to 8 wt %.		

**(57) Zusammenfassung** Es sollten feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder eine Komponente eines festen Wasch- und Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung hergestellt werden, wobei die Mittel, die übliche Inhaltsstoffe wie Aniontenside, Buildersubstanzen, Alkalisierungsmittel und flüssige Niotenside sowie gegebenenfalls Wasser oder wäßrige Lösungen enthalten, eine verbesserte Lösegeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C aufweisen. Dies wurde dadurch erreicht, daß zunächst alle festen Bestandteile miteinander vermischt und anschließend die flüssigen Bestandteile hinzugegeben wurden, wobei zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens ein Zusatzstoff nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wurde. Der das Auflösungsverhalten verbessernde Zusatzstoff besteht aus Fettalkylsulfat, Olefinsulfonat, alkylaromatischen Sulfonaten oder Mischungen aus diesen. Der per se feste Zusatzstoff kann entweder als letzter fester Bestandteil zu den übrigen festen vermischten Bestandteilen hinzugegeben werden oder wird in Form einer wäßrigen Mischung, vorzugsweise in einer 25 bis 60 Gew.-% wäßrigen Lösung in das Verfahren eingebracht. Der Gehalt der Mittel an per se festem Zusatzstoff beträgt vorteilhafterweise 0,5 bis 8 Gew.-%.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

"Verfahren zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Lösegeschwindigkeit"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln oder Komponenten von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, welche sich durch ein verbessertes Auflöseverhalten, insbesondere bei niederen Temperaturen, auszeichnen, sowie die Verwendung bestimmter Aniontenside als das Auflöseverhalten verbessernde Zusatzstoffe in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. Mittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, weisen oft aufgrund ihrer kompaktierten Form und aus der daraus resultierenden geringeren Oberfläche eine geringere Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen um 15 bis 60 °C, auf als Mittel mit einer vergleichbaren Zusammensetzung, die aber ein Schüttgewicht von beispielsweise nur 300 g/l besitzen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate bekannt, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Diese Anmeldung lehrt, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Tenside eingesetzt werden können. Dabei ist es möglich, daß die Plastifizier- und/oder Gleitmittel begrenzte Mengen an Hilfsflüssigkeiten enthalten. Zu diesen Hilfsflüssigkeiten zählen auch höher siedende, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen.

Während die verringerte Lösegeschwindigkeit bei der maschinellen Anwendung der Mittel weniger störend ist, werden diese Mittel bei ihrer manuellen Anwendung, beispielsweise bei der Anwendung im Handwaschbecken, vom Verbraucher im allgemeinen nicht akzeptiert.

...

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein festes Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder eine Komponente hierfür herzustellen, das übliche Inhaltsstoffe, einschließlich ethoxylierter Alkohole als nichtionische Tenside, enthält und das bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C eine verbesserte Lösegeschwindigkeit aufweist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln aufzufinden, die zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens der festen Wasch- und Reinigungsmittel verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht oder einer Komponente eines festen Wasch- und Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und flüssige Niotenside sowie gegebenenfalls Wasser oder wäßrige Lösungen einsetzt, wobei zunächst alle festen Bestandteile miteinander vermischt und anschließend die flüssigen Bestandteile hinzugegeben werden und zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Fettalkylsulfate, Olefinsulfonate, alkylaromatischen Sulfonate und Mischungen aus diesen nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird.

Die geeigneten Zusatzstoffe sind per se fest, können aber in fester oder pastöser bis flüssiger Form, beispielsweise in Form einer wäßrigen Lösung in das Verfahren eingebracht werden. Als geeignete Zusatzstoffe vom Typ der Fettalkylsulfate werden vorzugsweise Alkylsulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen allein oder in Mischungen eingesetzt. Insbesondere ist der Einsatz von C<sub>8</sub>-Alkylsulfat, C<sub>12</sub>-Alkylsulfat, Mischungen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylsulfaten sowie C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfaten bevorzugt. Als geeignete Zusatzstoffe vom Typ der Olefinsulfonate werden vorzugsweise Olefinsulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere C<sub>13</sub>- bis C<sub>18</sub>-Olefinsulfonat und mit ganz besonderem Vorteil C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Olefinsulfonat eingesetzt. Besonders bevorzugte Zusatzstoffe vom Typ der alkylaromatischen Sulfonate sind Toluolsulfonat und Cumolsulfonat.

...

Die per se festen Zusatzstoffe werden auf jeden Fall nach dem Vermischen der übrigen festen Bestandteile, d.h. der übrigen per se festen Bestandteile, die in fester Form miteinander vermischt und nicht in flüssiger Form, beispielsweise in Form einer wäßrigen Lösung, eingesetzt werden, in das Verfahren eingebracht. Dabei wird der Zusatzstoff in einer bevorzugten Ausführungsform in fester Form als letzter fester Bestandteil zu den übrigen vermischten festen Bestandteilen hinzugegeben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der per se feste Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Mischung, vorzugsweise in Form einer 25 bis 60 Gew.-%igen und insbesondere in einer 30 bis 45 Gew.-%igen wäßrigen Lösung in das Verfahren eingebracht. Im Fall der Zugabe der per se festen Zusatzstoffe in Form einer wäßrigen Lösung gilt nach wie vor, daß die Lösung, welche den Zusatzstoff enthält, nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird, jedoch ist die Zugabe dieser Lösung dann an keine weitere zeitliche Rangfolge gebunden. So ist es möglich, daß die wäßrige Lösung, welche den Zusatzstoff enthält, vor der Zugabe der übrigen flüssigen Bestandteile, zusammen mit den übrigen flüssigen Bestandteilen oder als letzter Bestandteil insgesamt in das Verfahren eingebracht wird. Dabei wird in einer bevorzugten Ausführungsform der per se feste Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Lösung vor der Zugabe der übrigen flüssigen Bestandteile in das Verfahren eingebracht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der per se feste Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Lösung mit den flüssigen Niotensiden bzw. Niotensidgemischen intensiv vermischt und zusammen mit ihnen in das Verfahren eingebracht. Der per se feste Zusatzstoff wird dabei vorzugsweise in den Mengen in das Verfahren eingebracht, daß sein Gehalt 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, beträgt. Mit besonderem Vorteil wird dabei der per se feste Zusatzstoff in den Mengen in das Verfahren eingebracht, das sein Gehalt 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 4 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß der Gehalt an alkyларomatischen Zusatzstoffen nicht oberhalb von 3 Gew.-% liegt.

...

Zu den flüssigen Bestandteilen des Mittels gehören insbesondere flüssige nichtionische Tenside, welche sich vorzugsweise von ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol und insbesondere von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ableiten, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie zum Beispiel aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, NRE) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Oxoalkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO.

Insbesondere ist es bevorzugt, Niotensidgemische in das Verfahren einzubringen, welche die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher enthalten. Dabei ist es bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis der flüssigen Niotenside zu dem Strukturbrecher 10 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

Als Strukturbrecher eignet sich eine Reihe sowohl fester als auch flüssiger Substanzen, die hydrophil, wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar sind. Geeignet sind beispielsweise niedere Polyalkylenglykole, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, vorzugsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, und eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12 000 aufweisen. Insbesondere sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 4 000

...

bevorzugt, wobei die flüssigen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis 2 000 und insbesondere zwischen 200 und 600 besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Ebenso sind die Sulfate und insbesondere die Disulfate von niederen Polyalkylenglykolen und zwar insbesondere des Polyethylenglykols und des 1,2-Polypropylenglykols geeignet. Besonders bevorzugt sind dabei die Sulfate und/oder Disulfate, die sich von Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6 000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000 ableiten. Die Disulfate stammen dabei in der Regel von Polyglykolethern, wie sie - bewirkt durch geringe Wasserspuren - bei der Oxalkylierung von alkoholischen Komponenten entstehen können, ab.

Eine weitere Gruppe der geeigneten Strukturbrecher besteht aus den wasserlöslichen Salzen von Mono- und/oder Disulfosuccinaten der niederen Polyalkylenglykole. Besondere Bedeutung besitzen dabei wiederum die entsprechenden Polyethylenglykol- und Polypropylenglykol-Verbindungen, wobei Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyglykolethern mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6 000, insbesondere zwischen 1 000 und 4 000, besonders bevorzugt sind.

Für die Verwendung der anionisch modifizierten Polyalkylenglykole als Strukturbrecher kommen beliebige Salze, vorzugsweise jedoch die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und Kalium-Salze, sowie Ammoniumsalze und/oder Salze von organischen Aminen, beispielsweise von Triethanolamin, in Betracht. Die für die praktische Anwendung wichtigsten Salze sind die Natriumsalze der Sulfate, Disulfate, Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyethylenglykol und Polypropylenglykol.

Vorzugsweise werden auch Mischungen der Polyalkylenglykole und ihrer anionisch modifizierten Derivate in einem beliebigen Mischungsverhältnis eingesetzt. Insbesondere ist dabei eine Mischung aus Polyalkylenglykol und den Sulfosuccinaten und/oder Disulfosuccinaten der Polyalkylenglykole bevorzugt. Geeignet ist aber auch eine Mischung aus Polyalkylenglykol und

...

den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten und eine Mischung aus Polyalkylenglykol und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten sowie den entsprechenden Sulfosuccinaten und/oder Sulfodisuccinaten.

Weiterhin sind im Sinne dieser Erfindung geeignete und bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher die Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis etwa 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, die seit langem bekannte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln darstellen. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol und insbesondere von 25 bis 45 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele für besonders bevorzugte Strukturbrecher aus der Gruppe der hochethoxylierten Alkohole sind Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO. Ebenso ist es bevorzugt, Mischungen einzusetzen, die hochethoxylierte Alkohole enthalten, beispielsweise Mischungen aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Wasser oder aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2 000.

Weitere geeignete Strukturbrecher sind ethoxylierte, vicinale innenständige Alkandiole oder 1,2-Alkandiole mit einer Kohlenstoffkette mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 4 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Diol. Dabei ist es möglich, daß nur eine der beiden OH-Gruppen oder beide OH-Gruppen des Alkandiols ethoxyliert sind.

Weiterhin sind als Strukturbrecher modifizierte nichtionische Tenside mit einer endständigen Säuregruppe geeignet. Hierbei handelt es sich um nichtionische Tenside, insbesondere um Fettalkohole, bei denen eine OH-Gruppe in eine Gruppe mit einer Carboxylgruppe umgewandelt wurde. Zu den nichtionischen Tensiden mit endständiger Säuregruppe gehören somit Ester oder Teilester eines nichtionischen Tensids mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid. Beispiele für säureterminierte nichtionische Tenside sind die bekannten Polyethercarbonsäuren und Ester

...



beziehungsweise Halbester von C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen mit Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Citronensäure.

Eine weitere Gruppe geeigneter Strukturbrecher besteht aus Alkylenglykolmonoalkylethern der allgemeinen Formel  $RO(CH_2CH_2O)_nH$ , in der R einen Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 8 darstellen. Beispiele für diese Gruppe der Zusatzstoffe sind Ethylenglykolmonoethyl-ether und Diethylenglykolmonobutylether.

Erfindungsgemäß werden die flüssigen Niotenside, insbesondere die ethoxylierten Fettalkohole in inniger Vermischung mit dem Strukturbrecher eingesetzt. Diese innige Vermischung wird dadurch erreicht, daß man entweder eine homogene Lösung oder eine Dispersion aus den erfindungsgemäß eingesetzten flüssigen Niotensiden und den hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern herstellt. Die Strukturbrecher bewirken bereits in sehr geringen Mengen, bezogen auf die Summe aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, eine weitere Verbesserung des Auflösungsverhaltens der fertigen Mittel. Vorzugsweise werden sie in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 8 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt.

Zusätzlich können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside in der allgemeinen Formel  $R-O-(G)_x$ , in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, in flüssiger bis pastöser Form oder vermischt mit den flüssigen ethoxylierten Alkoholen eingesetzt werden.

Der Gehalt der Mittel an erfindungsgemäß als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an den erfindungsgemäß eingesetzten Strukturbrechern ergibt sich daraus zwangsläufig.

...

Vorzugsweise enthalten die Mittel bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, an Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 1500 und/oder Talgfettalkohol mit 30 EO bzw. 40 EO.

Die Aniontenside werden vorzugsweise in fester Form, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, und nicht in Form einer pastösen bis flüssigen Mischung in das Verfahren eingebracht. Sie zählen somit zu den festen Bestandteilen der Mittel, welche in der ersten Verfahrensstufe miteinander vermischt werden. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß die Aniontenside als erster Bestandteil in der ersten Verfahrensstufe vorgelegt werden und die übrigen festen Bestandteile hinzugegeben werden.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, das heißt aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

...

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die genannten Fettalkylsulfate und Olefinsulfonate gehören damit sowohl zu den Aniontensiden als auch zu den Zusatzstoffen. Im Rahmen dieser Erfindung werden die Fettalkylsulfate und Olefinsulfate nur dann zu den per se festen Zusatzstoffen gezählt, wenn sie erfindungsgemäß in der zeitlichen Rangfolge nach dem Vermischen der übrigen festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht werden. Folgt hingegen nach der Zugabe der Fettalkylsulfate und der Olefinsulfonate noch die Zugabe eines weiteren per se festen Bestandteils in fester Form, so zählen die Fettalkylsulfate und Olefinsulfonate im Rahmen dieser Erfindung zu den als übrige feste Bestandteile in der ersten Verfahrensstufe vorgelegten Aniontensiden. Die Verbesserung des Auflösungsverhaltens wird durch die Fettalkylsulfate und Olefinsulfonate ebenso wie durch die alkylaromatischen Sulfonate nur dann erreicht, wenn sie als Zusatzstoffe in das Verfahren eingebracht werden.

Die anionischen Tenside und die aniontensidischen Zusatzstoffe können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden und aniontensidischen Zusatzstoffen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Tenside werden vorzugsweise in den Mengen in das Verfahren eingebracht, daß die Summe aus Tensiden und Zusatzstoff 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt. Das Gewichtsverhältnis der Summe aus Aniontensiden und aniontensidischem

...

Zusatzstoff : nichtionischem Tensid beträgt dabei vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 10 : 1.

Als weitere feste Bestandteile werden vor der Zugabe des Zusatzstoffes vorzugsweise Buildersubstanzen, Alkalisierungsmittel sowie - falls vorhanden - Bleichmittel in das Verfahren eingebracht.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von etwa 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt im allgemeinen bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und insbesondere 18 bis 40 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen Schichtsilikate, vorzugsweise kristalline Schichtsilikate, beispielsweise kristalline Disilikate, und (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind, sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und

...

anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Der Gehalt der Mittel an (co-) polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete feste Bestandteile der Mittel sind wasserlösliche anorganische Alkalisierungsmittel wie Bicarbonate, Carbonate oder Silikate; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,0, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) und das Natriumperborat-monohydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ ), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Weitere sonstige Bestandteile, die in fester Form eingesetzt werden können, sind beispielsweise Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Stabilisatoren für Enzyme und Bleichmittel, textilweichmachende Stoffe sowie Neutralsalze.

...

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Vorzugsweise werden Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen.

...

Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaminen und C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einheitlich weiße Granulate erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen optischen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5, vorzugsweise um 0,1 bis 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-3</sup> Gew.-%, vorzugsweise um 10<sup>-5</sup> Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux (R) (Produktname der Ciba-Geigy).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und

...

insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Auch Lipasen oder Mischungen aus Protease und Lipase sind bevorzugt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllensubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden nach dem Vermischen der festen Bestandteile und im Anschluß an die Zugabe des Zusatzstoffes und der flüssigen Niotenside bzw. der flüssigen Mischungen, welche die Niotenside enthalten, eine oder mehrere wäßrige Lösungen weiterer, per se fester Bestandteile in das Verfahren eingebracht. So ist es zum Beispiel möglich, daß beispielsweise die bereits genannten (co-)polymeren Polycarboxylate und/oder die Alkalisilikate wahlweise als feste Bestandteile in fester Form oder teilweise oder ganz in flüssiger Form als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Die bereits obengenannten Mengen, in denen diese Bestandteile in den Mitteln enthalten sein können, beziehen sich dabei auf die Gesamtmenge der in fester und/oder flüssiger Form eingesetzten per se festen Bestandteile. Insbesondere ist es bevorzugt, daß mindestens eine wäßrige Lösung eines homo- oder copolymeren Polycarboxylats, beispielsweise eine 30 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösung, im Anschluß an die Zugabe der flüssigen Niotenside oder der flüssigen Mischungen, welche die Niotenside enthalten, in das Verfahren eingebracht wird.

Das Zusammenfügen der festen und flüssigen Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung kann nach allen bekannten Verfahren, bei denen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, vorzugsweise oberhalb 600 g/l und insbesondere zwischen 700 und 1 000 g/l, hergestellt werden, durchgeführt werden. Beispiele für derartige bekannte und bevorzugte Verfahren sind Granuliertverfahren, in denen entweder die festen Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder

...



ein sprühgetrocknetes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, gegebenenfalls einschließlich des Zusatzstoffes, in einem schnellaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung, beispielsweise in einer Wirbelschicht, mit den flüssigen Bestandteilen, gegebenenfalls einschließlich der wäßrigen Lösung eines Zusatzstoffes, vermischt beziehungsweise beaufschlagt wird.

Insbesondere ist jedoch ein Verfahren bevorzugt, das ausführlich in der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 beschrieben wird. Dabei wird ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen die flüssigen Bestandteile erfindungsgemäß zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Granulate und Agglomerate, beispielsweise Tensidcompounds, die vorzugsweise hohe Mengen Anionensid enthalten, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden die flüssigen Inhaltsstoffe einschließlich des ausgewählten Plastifizier- und/oder Gleitmittels eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wässrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizier- und/oder Gleitmittel wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

...

Vorzugsweise werden dabei die flüssigen Niotenside bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch Extrusion unter hohem Druck in inniger Vermischung mit Strukturbrechern eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher in den Mischungen 5 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 10 : 3 bis 2 : 3 beträgt.

Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Kneter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70 °C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60 °C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar, vorzugsweise oberhalb 30 bar und insbesondere bei Drucken von 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich

...

kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt. Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß extrudierte Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielsweise Perborat-Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen bis 150 °C ohne einen wesentlichen Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden können. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzapudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil (R) oder Sipernat (R) (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hochkonzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver bevorzugt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die fertigen Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen beispielsweise die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den

...

Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompaktierter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die Mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pellet-Presse erhalten werden, einzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung eines Zusatzstoffes aus der Gruppe der Fettalkylsulfate und Olefinsulfonate zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens von festen Wasch- und Reinigungsmitteln. Dabei ist es bevorzugt, daß Alkylsulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen allein oder in Mischungen, vorzugsweise C<sub>8</sub>-Alkylsulfat, C<sub>12</sub>-Alkylsulfat, Mischungen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylsulfaten sowie C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfaten, als das Auflösungsverhalten verbessernde Zusatzstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Weiterhin ist es bevorzugt, daß Olefinsulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub>-Olefinsulfonat und insbesondere C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Olefinsulfonat als das Auflösungsverhalten verbessernde Zusatzstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Dabei wird der per se feste Zusatzstoff vorzugsweise in solchen Mengen verwendet, daß sein Gehalt 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, beträgt. Vorteilhafterweise wird der per se feste Zusatzstoff jedoch in geringeren Mengen verwendet, so daß sein Gehalt 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 4 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt.

### Beispiele

#### Beispiel 1

In einem Chargenmischer, der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz (90 Gew.-% Aktivsubstanz), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat-Pulver (91 Gew.-% Aktivsubstanz), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Natriumfettsäureseife, Wessalith p(R) (Zeolith NaA; Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), wasserfreies Natriumcarbonat, Sokalan CP5(R)-Pulver (Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure; Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland), Schauminhibitorkonzentrat, enthaltend 15 Gew.-% Silikonöl, 33 Gew.-% Natriumsulfat, 35 Gew.-% Natriumcarbonat und 10 Gew.-% Wasserglas als anorganische Träger, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit 5 EO, Natriumperborat-Monohydrat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäuretetranatriumsalz (HEDP) und (als fester Zusatzstoff) Texapon (R) K12 (Natriumlaurylsulfat; 90 % Aktivsubstanz, Handelsprodukt des Anmelders) vorgelegt.

Bei laufenden Mischwerkzeugen wurde dieses Gemisch mit einer Mischung aus Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit 5 EO (Verhältnis 1 : 4) und Talgalkohol mit 40 EO versetzt.

Anschließend wurde eine 30 Gew.-%ige wäßrige Sokalan CP-5-Lösung zudosiert. (82 Gew.-% der Gesamtmenge an Sokalan CP 5 wurden als Pulver und 18 Gew.-% in Form einer Lösung eingesetzt.) Die Gesamtmenge der Mischung betrug 5000 g.

Die Mischung wurde 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf 45 °C temperiert war.

...

Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck von 120 bar durch die Extruder-Lochdüsenplatten zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,2 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/ Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende Produkt wurde etwa 1 Minute in einem handelsüblichen Rondiergerät vom Typ Marumerizer unter Zugabe geringer Mengen Zeolith NaA verrundet und anschließend bei einer Zulufttemperatur von 70 °C im Wirbelschichttrockner bis zum Erreichen einer Ablufttemperatur von 53 °C getrocknet.

Das staubarme Produkt wurde durch ein Sieb mit der Maschenweite 1,6 mm abgesiebt. Der Anteil oberhalb 1,6 mm lag unter 3 %. Das erhaltene Produkt besaß ein Schüttgewicht von 887 g/l.

Das extrudierte und getrocknete Granulat besaß folgende Zusammensetzung:

12,88 Gew.-%	C <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfonat
6,63 Gew.-%	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkylsulfat
0,96 Gew.-%	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäureseife
2,23 Gew.-%	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkohol mit 3 EO und C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 5 EO im Verhältnis 1 : 4
0,50 Gew.-%	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 5 EO
2,01 Gew.-%	Zusatzstoff: Natriumlaurylsulfat
19,25 Gew.-%	Zeolith NaA (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz)
13,64 Gew.-%	Natriumcarbonat, wasserfrei
6,07 Gew.-%	Sokalan CP5(R)
17,17 Gew.-%	Natriumperborat-Monohydrat
1,00 Gew.-%	Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400
1,00 Gew.-%	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 40 EO
Rest	Wasser, Restbestandteile, beispielsweise Schauminhibitorkonzentrat und HEDP

...

Die Lösegeschwindigkeit der Granulate wurde nach der Methode der Leitfähigkeitsmessung bestimmt:

In ein 1-Liter-Glasgefäß wurden 500 g demineralisiertes Wasser (20°C) eingefüllt, der Propellerrührer mit einer Drehzahl von 900 Umdrehungen pro Minute eingeschaltet und die Leitfähigkeitsmeßzelle eingetaucht. Danach wurden 5 g des Waschmittelgranulats zugegeben. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde über einen Schreiber festgehalten. Die Messung erfolgte solange, bis kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr feststellbar war. Die Zeit bis zum Erreichen der Leitfähigkeitskonstanz ist die Lösezeit des gesamten Granulats (100 %). Die Lösezeit bei 90 %iger Auflösung wurde rechnerisch ermittelt.

Die Lösezeit des erfindungsgemäßen Granulats G1 betrug bei 20 °C und 90 %iger Auflösung am Tag der Herstellung 2,54 Minuten und nach einer Lagerzeit von 3 Wochen bei 25 °C 2,03 Minuten.

### Beispiel 2

Es wurde ein Vorgemisch analoger Zusammensetzung wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 7,63 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat und 1 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, Zusatzstoff Natriumoctylsulfat, welcher als 42 Gew.-%ige wäßrige Lösung (Texapon (R) 842, Handelsprodukt des Anmelders) in inniger Vermischung mit dem Gemisch aus flüssigem Niotensid, Talgalkohol mit 40 EO und Polyethylenglykol in das Verfahren eingebracht wurde.

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1.

Das Schüttgewicht betrug 892 g/l. Die Lösezeit der Granulate G2 betrug bei 20 °C und 90 %iger Auflösung am Tag der Herstellung 2,32 Minuten.

...

Beispiel 3

Es wurde ein Gemisch analoger Zusammensetzung wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 7,63 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat und 1 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, Zusatzstoff C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylsulfat, welcher als 35 Gew.-%ige wäßrige Lösung (Texapon (R) LS 35, Handelsprodukt des Anmelders) nach der Vermischung der festen Bestandteile und vor der Zugabe der weiteren flüssigen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wurde.

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1.

Das Schüttgewicht betrug 894 g/l. Die Lösezeit der Granulate G3 betrug bei 20 °C und 90 %iger Auflösung am Tag der Herstellung 2,39 Minuten.

Beispiel 4

Es wurde ein Vorgemisch analoger Zusammensetzung wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 6,85 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat und 1,78 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, Zusatzstoff C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfat, welcher als 31 Gew.-%ige wäßrige Lösung (Sulfofon<sup>(R)</sup> 102, Handelsprodukt des Anmelders) nach der Vermischung der festen Bestandteile und vor der Zugabe der weiteren flüssigen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wurde.

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1.

Das Schüttgewicht betrug 862 g/l. Die Lösezeit der Granulate G4 betrug bei 20 °C und 90 %iger Auflösung am Tag der Herstellung 2,50 Minuten und nach einer Lagerzeit von 3 Wochen bei 25 °C 2,38 Minuten.

...



Beispiel 5

Es wurde ein Vorgemisch analoger Zusammensetzung wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 4,87 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat und 3,76 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, Zusatzstoff C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Olefinsulfonat, eingesetzt als Hostapur(R) OSB (Handelsprodukt der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland, 90 % Aktivsubstanz), welcher als letzter fester Bestandteil vor der Zugabe der flüssigen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wurde.

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1.

Das Schüttgewicht betrug 872 g/l. Die Lösezeit der Granulate G5 betrug bei 20 °C und 90 %iger Auflösung am Tag der Herstellung 2,56 Minuten und nach einer Lagerzeit von 3 Wochen bei 25 °C 2,35 Minuten.

Vergleichsbeispiel

Es wurde ein Vorgemisch analoger Zusammensetzung wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 8,63 Gew.-%, bezogen auf das extrudierte und getrocknete Granulat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat und ohne Zusatzstoff.

Das Vorgemisch wurde wie im Beispiel 1 extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht betrug 903,5 g/l. Die Lösezeit der Granulate V betrug bei 20 °C und 90 %iger Auflösung am Tag der Herstellung 3,43 Minuten.

...

Tabelle:      Lösezeiten der Granulate G1 bis G5 und V bei 20 °C und  
90 %iger Auflösung in Minuten.

	G1	G2	G3	G4	G5	V
Tag der Herstellung	2,54	2,32	2,39	2,50	2,56	3,43
nach 3 Wochen Lager- zeit bei 25 °C	2,03	2,18	2,17	2,28	2,35	3,20

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht oder einer Komponente eines festen Wasch- und Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man Aniontenside, Buildersubstanzen, Alkalisierungsmittel und flüssige Niotenside sowie gegebenenfalls Wasser oder wäßrige Lösungen einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst alle festen Bestandteile miteinander vermischt und anschließend die flüssigen Bestandteile hinzugegeben werden, wobei zur Verbesserung des Auflöseverhaltens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Fettalkylsulfate, Olefinsulfonate, alkylaromatischen Sulfonate und Mischungen aus diesen nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Alkylsulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen allein oder in Mischungen, vorzugsweise C<sub>8</sub>-Alkylsulfat, C<sub>12</sub>-Alkylsulfat, Mischungen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylsulfaten sowie C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfaten, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Olefinsulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub>-Olefinsulfonat und insbesondere C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Olefinsulfonat eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Toluolsulfonat oder Cumolsulfonat eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff in fester Form als letzter fester Bestandteil zu den übrigen vermischten festen Bestandteilen hinzugegeben wird.

...

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der per se feste Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Mischung, vorzugsweise in einer 25 bis 60 Gew.-%igen und insbesondere in einer 30 bis 45 Gew.-%igen wäßrigen Lösung in das Verfahren eingebracht wird.
  7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der per se feste Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Lösung vor der Zugabe der übrigen flüssigen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird.
  8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der per se feste Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Lösung mit den flüssigen Niotensiden bzw. Niotensidgemischen intensiv vermischt und zusammen mit ihnen in das Verfahren eingebracht wird.
  9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der per se feste Zusatzstoff in den Mengen in das Verfahren eingebracht wird, daß sein Gehalt 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, beträgt.
  10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der per se feste Zusatzstoff in den Mengen in das Verfahren eingebracht wird, daß sein Gehalt 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 4 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt.
  11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 10:1 bis 1:2 in das Verfahren eingebracht werden.
  12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 12000, vorzugsweise zwischen 200 und 4000, ethoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden.
- ...

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000, vorzugsweise zwischen 200 und 600, Talgalkohol mit 30 bis 40 EO und Mischungen aus diesen eingesetzt werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 8:1 bis 1:2, vorzugsweise 5:1 bis 1:2 und insbesondere 10:3 bis 2:3 beträgt, wobei als flüssiges Niotensid vorzugsweise ein ethoxylierter Fettalkohol eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere wäßrige Lösungen weiterer Bestandteile, vorzugsweise mindestens eine wäßrige Lösung eines homo- oder copolymeren Polycarboxylats, im Anschluß an die Zugabe der flüssigen Niotenside oder der flüssigen Mischungen, welche die Niotenside enthalten, in das Verfahren eingebracht werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontenside in fester Form, vorzugsweise in Form eines Compounds eingesetzt und insbesondere als erster Bestandteil in der ersten Verfahrensstufe vorgelegt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, daß Tenside in den Mengen eingesetzt werden, daß die Summe aus Tensiden und Zusatzstoff 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-% Aniontenside und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Niotenside, jeweils bezogen auf das Mittel, einsetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid : Niotensid vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 10: 1 beträgt.

...

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, an Seife einsetzt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man als weiteren festen Bestandteil Zeolith in Mengen von 18 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf wasserfreie Substanz, einsetzt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere feste Bestandteile Bleichmittel, vorzugsweise Perborat-monohydrat in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Bestandteile ein optischer Aufheller und ein blauer Farbstoff eingesetzt werden.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem entweder die festen Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und

...

Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten festen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, gegebenenfalls einschließlich des Zusatzstoffes, in einem schnellaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung mit den flüssigen Bestandteilen, gegebenenfalls einschließlich der wäßrigen Lösung eines Zusatzstoffes, vermischt beziehungsweise beaufschlagt wird bzw. werden.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25 dadurch gekennzeichnet, daß man ein Schüttgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt.
27. Verwendung eines Zusatzstoffes aus der Gruppe der Fettalkylsulfate und Olefinsulfonate zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens von festen Wasch- und Reinigungsmitteln.
28. Verwendung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylsulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen allein oder in Mischungen, vorzugsweise C<sub>8</sub>-Alkylsulfat, C<sub>12</sub>-Alkylsulfat, Mischungen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylsulfaten sowie C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfaten, als das Auflösungsverhalten verbessernde Zusatzstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden.
29. Verwendung nach Anspruch 27 dadurch gekennzeichnet, daß Olefinsulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub>-Olefinsulfonat und insbesondere C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Olefinsulfonat, als das Auflösungsverhalten verbessernde Zusatzstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden.
30. Verwendung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der per se feste Zusatzstoff in den Mengen verwendet wird, daß sein Gehalt 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, beträgt.

...

- 30 -

31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß der per se feste Zusatzstoff in den Mengen verwendet wird, daß sein Gehalt 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 4 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt.

...



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/00182

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> : C11D 17/06; C11D 1/14; C11D 1/22; C11D 1/37 C11D 3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> : C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 342 043 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 15 November 1989, see abstract; claims; examples	1-3, 15, 20-22, 26-30
A	WO, A, 9 102 047 (HENKEL KGAA.) 21 February 1991, cited in the application see the whole document	1-3, 12, 15, 19-24, 26
A	EP, A, 0 460 897 (UNILEVER) 11 December 1991, see page 4, lines 15-58; claims, example 1	1, 4, 11, 12, 22, 26
A	EP, A, 0 208 534 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 14 January 1987, see page 1, line 35 - page 4, line 9, claims 1-9	1, 2, 11, 12, 20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 1993 (10.05.93)

Date of mailing of the international search report

3 June 1993 (03.06.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300182  
SA 69418

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 10/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0342043	15-11-89	JP-A- 2064199	05-03-90
		US-A- 5009804	23-04-91
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- 3926253	14-02-91
		DE-A- 4010533	10-10-91
		EP-A- 0486592	27-05-92
		JP-T- 5500076	14-01-93
		WO-A- 9115567	17-10-91
		EP-A- 0523099	20-01-93
EP-A-0460897	11-12-91	AU-B- 631994	10-12-92
		AU-A- 7811291	12-12-91
		JP-A- 4314800	05-11-92
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A- 1293421	24-12-91

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D17/06; C11D3/34	C11D1/14;	C11D1/22; C11D1/37
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP,A,0 342 043 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 15. November 1989  siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele ---	1-3, 15, 20-22, 26-30
A	WO,A,9 102 047 (HENKEL KGAA.) 21. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3, 12, 15, 19-24, 26
A	EP,A,0 460 897 (UNILEVER) 11. Dezember 1991 siehe Seite 4, Zeile 15 - Zeile 58; Ansprüche; Beispiel 1 ---	1, 4, 11, 12, 22, 26
-/--		
<p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10.MAI 1993		03.06.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		SERBETSOGLOU A.

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 208 534 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 14. Januar 1987 siehe Seite 1, Zeile 35 - Seite 4, Zeile 9; Ansprüche 1-9 -----	1,2,11, 12,20

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300182  
 SA 69418

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10/05/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0342043	15-11-89	JP-A- 2064199	05-03-90
		US-A- 5009804	23-04-91
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- 3926253	14-02-91
		DE-A- 4010533	10-10-91
		EP-A- 0486592	27-05-92
		JP-T- 5500076	14-01-93
		WO-A- 9115567	17-10-91
		EP-A- 0523099	20-01-93
EP-A-0460897	11-12-91	AU-B- 631994	10-12-92
		AU-A- 7811291	12-12-91
		JP-A- 4314800	05-11-92
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A- 1293421	24-12-91

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

